

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-150294

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月26日

C 30 B 25/14  
H 01 L 21/2057158-4 G  
7739-5 F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 化合物半導体の気相成長方法

⑯ 特 願 平1-286616

⑰ 出 願 平1(1989)11月2日

⑱ 発 明 者 牧 野 修 仁 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内  
 ⑱ 発 明 者 池 田 英 治 埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社内  
 ⑲ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 大日方 富雄 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

化合物半導体の気相成長方法

## 2. 特許請求の範囲

半導体基板を設置した反応管中へエピタキシャル成長用ガスとドーピングガスとを供給して、上記半導体基板上に不純物を添加した化合物半導体層を気相成長させるにあたり、ドーピングガスの導入開始時期をエピタキシャル成長用ガスの導入開始時期よりも遅らせ、少なくとも不純物を含まない半導体層が1分子層以上成長した後にドーピングガスを導入させることを特徴とする化合物半導体の気相成長方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、エピタキシャル成長技術さらには不純物をドーピングした半導体層の気相成長技術に関し例えばⅢ-Ⅴ族化合物半導体のエピタキシャル成長方法に利用して有効な技術に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、不純物をドーピングしたGaAs, GaP, InP, InAs等のⅢ-Ⅴ族化合物半導体を基板上にエピタキシャル成長させる技術として液相エピタキシャル成長法(LPE)や気相エピタキシャル成長法(VPE)、有機金属熱分解法(MOCVD)、分子線エピタキシー(MBE)等が開発されている。第3図にはこのうちMOCVD装置の概略構成を示す。

すなわち、このMOCVD装置は、円筒状をなす石英製の反応管1と、高周波コイル2とからなり、反応管1には成長用基板3を載置するグラフィット製サセプタ4が設けられ、サセプタ4上の基板3を高周波コイル2によって加熱できるように構成されている。

一方、反応管1の上端には、原料ガスやドーパントガスを基板3の上流に供給するためのガス導入管6a, 6b, 6cとが設けられている。上記ガス導入管6cには第1のガス供給路7aと第2のガス供給路7bが接続されている。

そして、ガス導入管6a, 6bおよびガス供給

路7a, 7bの途中にはマスフローコントローラ9a, 9b, 9c, 9dが、またガス供給路7aの途中にはⅢ族元素の有機化合物であるトリメチルインジウムやトリメチルガリウムの入ったバブラ8が介装されている。ガス供給路7aには、H<sub>2</sub>ガスが導入され、バブラ8内へH<sub>2</sub>ガスを吹き込むことによって原料とH<sub>2</sub>の混合ガスを反応管1内に供給できるように構成されている。ガス導入管6aはドーパントガス供給用に、また、ガス導入管6bはV族元素の供給用に使用される。そのため、ガス導入管6a, 6bにはそれぞれドーパントガスおよびV族元素の水素化合物の入ったポンプ10a, 10bが接続されている。なお、バブラ8は温度制御可能な恒温槽12に入れ、温度を制御することによってⅢ族原料の蒸発量を制御するようにしてある。11は反応管1の下端に接続された排気管である。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

従来、上記のような構成のMOCVD装置により高濃度の不純物を添加した化合物半導体層をエ

ピタキシャル成長させると、半導体層が島状に成長し、基板表面に凹凸が生じ、平滑性が悪くなるという欠点があった。

本発明は上記欠陥を解決すべくなされたもので、その目的とするところは、不純物濃度の高い化合物半導体層を気相成長法でエピタキシャル成長させる際に、半導体層の平滑性を向上させることにある。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、高濃度の半導体層をエピタキシャル成長させる場合に、表面の平滑性が損なわれる原因について考察した。

その結果、従来第3図に示すようなMOCVD装置により不純物を添加したⅢ-V族化合物半導体の気相成長を行なう場合、各ガス導入管の長さの違いやガス導入部の構造あるいは供給するガスの流量比によっては、エピタキシャル成長開始時にドーパントガスの方が原料ガスよりも早く基板表面に到達してしまうことがある。そしてその場合、ドーパント量が多いと成長開始時に結晶表面

の熱力学的に安定な格子位置を、不純物の原子が占めてしまう確率が高くなる。その結果、本来、半導体層の構成原子が占めるべき格子位置が失われ、3次元的に島状に成長して結晶表面に凹凸を生じるようになることが分かった。

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、化合物半導体層のエピタキシャル成長に際し、不純物の導入開始時期を遅らせて、半導体層が少なくとも1分子層以上成長した後に、不純物の導入を開始させることを提案するものである。

なお、1分子層単位では厳密な制御を必要とすること、及び半導体層の成長が安定して進行するようになるのは通常数分子層以上成長した後であることから、望ましくは不純物の添加開始時期は半導体層が数分子層以上、具体的には5分子層以上成長した後に設定するのがよい。

一方、不純物の添加時期と半導体層成長開始時期の時間差は長くするほど半導体層の表面状態の改に寄与することが予想される。しかるに、得られた半導体層の成長方向のキャリア密度のプロ

ファイルは、成長開始と同時に不純物を添加した場合と同じプロファイルにしたいことから、好ましくは不純物を添加しない層の厚みは数十分子層以内にするのがよい。

#### 〔作用〕

上記した手段によれば、反応管内基板近傍には半導体層成長開始直後に不純物が存在しないため、基板表面の熱力学的に安定な格子位置が不純物で占められることがなく、すべての安定な格子位置が半導体層の構成原子により占められるようになるため、半導体層が島状に成長して結晶表面の平滑性が損なわれるのを防止できる。

#### 〔実施例〕

一例として、MOCVD(有機金属熱分解法)でSiドープInP層の気相成長を行なった。

成長用基板として、(100)面を主面とするInP基板を用意し、これをMOCVD装置内に設置し、成長温度625℃、圧力76Torrの条件を設定した。原料のIn源としては(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Inを、P源としてはPH<sub>3</sub>、ドーパントのSi源と

してSiH<sub>4</sub>を用い、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>InはH<sub>2</sub>をキャリアガスとして、各々マスフローコントローラで装置内に流量を制御しながら導入した。

第1図および第2図に、気相成長時の原料ガスの流量の変化を、また第2図にそのときの基板温度の変化を示す。

まず、H<sub>2</sub>ガスを10ℓ/minの割合で装置内に導入して内部をH<sub>2</sub>ガスで置換した後、PH<sub>3</sub>ガスを0.5ℓ/minの割合で供給して基板からのPの解離を防止しながら高周波誘導加熱でサセプタを昇温し、基板が700℃になった時点で昇温を停止した。この状態を10分程度保持することで基板表面の酸化膜を熱エッチングで除去した。このとき上記PH<sub>3</sub>ガスの供給量は、700℃でPの平衡蒸気圧以上となるように決定した。その後H<sub>2</sub>ガスとPH<sub>3</sub>ガスを流し続けたまま基板温度625℃まで下げた。次に、基板温度を625℃に維持しつつ原料ガスとしての(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Inを1×10<sup>-3</sup>ℓ/minの割合で導入した。(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Inガスの流量と半導体層の成長速度は比例するので、

られず、平滑性の良好な基板が得られた。

なお、上記実施例ではMOCVD法によりSiドープInP層のエピタキシャル成長を行なったものについて説明したが、InP以外のⅢ-V族化合物半導体層をエピタキシャル成長させる場合やSi以外の不純物を添加する場合にも本発明を適用でき、同様の効果が得られる。また、基板上に化合物半導体層を一層のみ成長する場合のみならず、異なる組成の化合物半導体層(3元素、4元素を含む)を2層以上成長する場合で、不純物を添加したい層があるときに適用することができる。

さらに、適用する気相成長方法もMOCVD法に限定されず、クロライドCVD法によるエピタキシャル成長にも適用することが可能である。

#### [発明の効果]

以上説明したようにこの発明は、半導体基板を設置した反応管中へエピタキシャル成長用ガスとドーピングガスとを供給して、上記半導体基板上に不純物を添加した化合物半導体層を気相成長さ

成長速度がおおよそ1μm/hrとなるように(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Inガスの流量を決定した。(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Inガス導入開始後10秒経過した時点t<sub>1</sub>でドーパントガスとしてのSiH<sub>4</sub>ガスの導入を開始した。上記10秒はInPが10分子層成長するのに要する時間に相当する。一方、InP成長層のキャリア密度はSiH<sub>4</sub>ガスの流量に比例するので、キャリア密度が1×10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>となるよう、SiH<sub>4</sub>ガスの流量を1×10<sup>-3</sup>ℓ/minとした。

比較のため、温度および圧力、ガス流量等の条件を上記プロセスと同一にし、ドーパントガス(SiH<sub>4</sub>)の導入開始時期のみt<sub>1</sub>からt<sub>2</sub>(成長用ガスの導入開始時点)へ変えて従来法によるSiドープInP層の成長も行なった。

成長後の基板表面を光学顕微鏡で観察したところ、原料ガス(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Inの導入開始とドーパントガスSiH<sub>4</sub>の導入開始を同時に行なう従来方法でエピタキシャル成長した基板表面には島状の凹凸が観察された。これに対し、本実施例の方法でエピタキシャル成長した基板表面には凹凸が見

せるにあたり、ドーピングガスの導入開始時期をエピタキシャル成長用ガスの導入開始時期よりも遅らせ、少なくとも不純物を含まない半導体層が1分子層以上成長した後にドーピングガスを導入させるようにしたので、反応管内基板近傍には半導体層成長開始直後に不純物が存在しないため、基板表面の熱力学的に安定な格子位置が不純物で占められることがなく、すべての安定な格子位置が半導体層の構成原子により占められるようになるため、半導体層が島状に成長して結晶表面の平滑性が損なわれるのを防止できるという効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

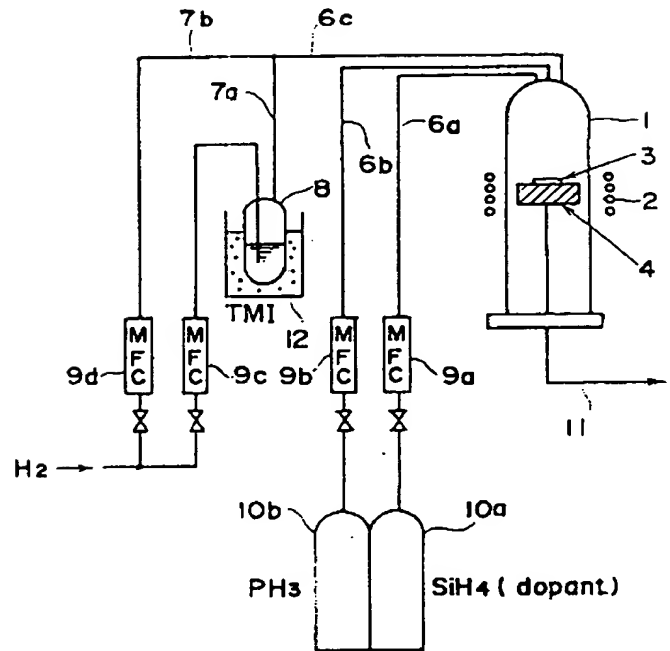
第1図および第2図は本発明方法をMOCVD法によりSiドープInPエピタキシャル層の成長に適用した場合の原料ガスおよびドーパントガスの流量および温度の変化を示す制御タイミング図。

第3図はMOCVD装置の一例を示す概略構成図である。

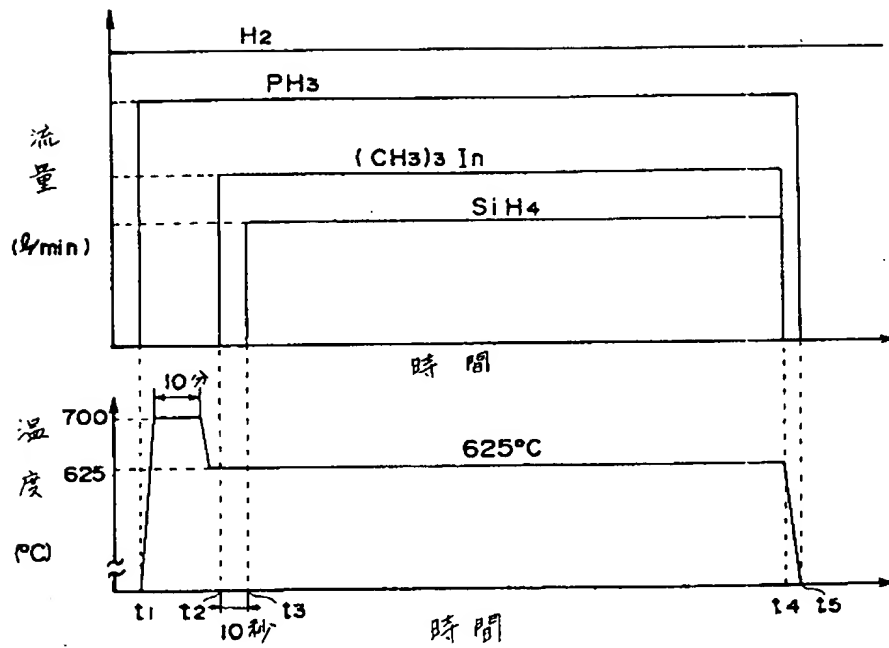
第 3 図

1 …… 反応管、2 …… 高周波コイル、3 …… 基板、  
6 a ~ 6 c …… ガス導入管、8 …… バブラ、  
9 a ~ 9 d …… マスフローコントローラ。

代理人 弁理士 大日方 富雄  
弁理士 荒 船 博 司



第 1 図



第 2 図

手続補正書 (自発)

平成 2 年 3 月 3 0 日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

平成1年特許願第286616号

2. 発明の名称

化合物半導体の気相成長方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本鉱業株式会社

4. 代理人

〒162

住 所 東京都新宿区市谷本村町3番20号  
新盛堂ビル別館5階 電話03(269)2611

氏 名 弁理士(8581)大日方 富雄



5. 補正の対象

(1)明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1)明細書の第8頁第5行目に、「10分子層」  
とあるのを、「5分子層」と補正する。



方式  
審査

